

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 11-124473

(43)Date of publication of application : 11.05.1999

(51)Int.Cl.

C08L 21/00
C08J 3/20
C08J 3/24
C08K 3/04
C08L 33/06
C08L 83/04

(21)Application number : 09-289583

(71)Applicant : JSR CORP

(22)Date of filing : 22.10.1997

(72)Inventor : KITA KIYONORI
TAKASHIMA MASAOKI
YASUDA KENJI

(54) ELECTROCONDUCTIVE RUBBER COMPOSITION AND ITS PRODUCTION

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain an electroconductive rubber composition, low in hardness, small in compression set, and capable of providing an electroconductive rubber having uniformity in the whole electrical properties, and electroconductivity stable to the change of the environment, and further to provide a production method thereof.

SOLUTION: This electroconductive rubber composition comprises a cross-linked rubber particles having ≥ 30 wt.% component insoluble in toluene and ≤ 20 μm number average particle diameter, and an electroconductivity-imparting material dispersed in an uncross-linked organic rubber different from the cross-linked rubber, and optionally includes a cross-linking agent for the uncross-linked rubber. The electroconductive rubber composition is advantageously produced by the method by kneading the first uncross-linked rubber and the second uncross-linked rubber mutually having different cross-linking mechanisms in the presence of the cross-linking agent selectively cross linking the first uncross-linked rubber only, so that the kneading torque may become constant to cross link only the first uncross-linked rubber to provide a rubber mixture having the cross-linked rubber dispersed in the second uncross-linked rubber (the uncross-linked organic rubber), adding the electroconductivity-imparting material to the obtained rubber mixture and further kneading the rubber mixture with the added electroconductivity-imparting material.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

06.07.2004

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998.2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-124473

(43) 公開日 平成11年(1999) 5月11日

(51) Int.Cl.⁶

識別記号

F I

C 0 8 L 21/00

C 0 8 L 21/00

C 0 8 J 3/20

C E Q

C 0 8 J 3/20

C E Q Z

3/24

C E Q

3/24

C E Q Z

C 0 8 K 3/04

C 0 8 K 3/04

C 0 8 L 33/06

C 0 8 L 33/06

審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 15 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号

特願平9-289583

(22) 出願日

平成9年(1997)10月22日

(71) 出願人 000004178

ジェイエスアール株式会社

東京都中央区築地2丁目11番24号

(72) 発明者 喜多 清訓

東京都中央区築地2丁目11番24号 日本合

成ゴム株式会社内

(72) 発明者 高嶋 正昭

東京都中央区築地2丁目11番24号 日本合

成ゴム株式会社内

(72) 発明者 安田 健二

東京都中央区築地2丁目11番24号 日本合

成ゴム株式会社内

(74) 代理人 弁理士 大井 正彦

(54) 【発明の名称】 導電性ゴム組成物およびその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 硬度が低くて圧縮永久歪みが小さく、全体の電気的性質が均一で環境の変化に対しても安定した導電性を有する導電性ゴムが得られる導電性ゴム組成物およびその製造方法を提供すること。

【解決手段】 導電性ゴム組成物は、トルエン不溶分が30重量%以上で数平均粒子径が20 μ m以下の架橋ゴム粒子と、導電性付与物質とが、架橋ゴム粒子と異なる未架橋有機ゴム中に分散含有されてなり、未架橋有機ゴムの架橋剤が含有されてもよい。この導電性ゴム組成物は、架橋機構が異なる第1の未架橋ゴムおよび第2の未架橋ゴムを、特定の架橋剤の存在下で練りトルクが一定になるまで混練りして第1の未架橋ゴムのみを選択的に架橋させて特定の性状の架橋ゴム粒子が第2の未架橋ゴム(未架橋有機ゴム)中に分散されたゴム混合物を製造し、これに導電性付与物質を添加して混練りする方法によって有利に製造される。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 トルエン不溶分が 30 重量%以上の架橋ゴムからなる数平均粒子径が $20\mu\text{m}$ 以下の架橋ゴム粒子 (A) と、導電性付与物質 (B) とが、前記架橋ゴム粒子 (A) を構成するものとは異なる種類の未架橋有機ゴム (C) 中に分散含有されていることを特徴とする導電性ゴム組成物。

【請求項 2】 未架橋有機ゴム (C) のための架橋剤が含有されていることを特徴とする請求項 1 に記載の導電性ゴム組成物。

【請求項 3】 架橋機構が異なる第 1 の未架橋ゴムおよび第 2 の未架橋ゴムを、第 1 の未架橋ゴムのみを選択的に架橋する架橋剤の存在下で練りトルクが一定になるまで混練りし、この状態で当該第 1 の未架橋ゴムの架橋反応を行うことにより、トルエン不溶分が 30 重量%以上である架橋ゴムからなる数平均粒子径が $20\mu\text{m}$ 以下の架橋ゴム粒子 (A) が前記第 2 の未架橋ゴムよりなる未架橋有機ゴム (C) 中に分散含有されてなるゴム混合物を製造し、その後、このゴム混合物に導電性付与物質 (B) を添加して混練りすることを特徴とする導電性ゴム組成物の製造方法。

【請求項 4】 第 1 の未架橋ゴムがシリコンゴムであり、第 2 の未架橋ゴムがアクリルゴムであることを特徴とする請求項 3 に記載の導電性ゴム組成物の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は導電性ゴム組成物およびその製造方法に関するものであり、特に電子写真法、静電記録法等によるプリンターや複写機に使用される各種のロールなどのゴム素材として好適な導電性ゴムを生成する導電性ゴム組成物およびその製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】 一般に電子写真プロセスにおいては、感光体の帯電、露光、現像、転写、定着および感光体の除電などの工程が実行されることにより、感光体に形成された静電潜像がトナーにより現像され、得られるトナー像が転写用紙に転写、定着されて可視画像が形成される。このような電子写真プロセスにおける各工程を実行する機構には各種のロールが使われているが、これらのロールにおいては、当該ロールに接触する被処理物を目的に従って精密にコントロールする要請から、その材質であるゴム素材に対する要求特性が近年ますます厳しくなっている。

【0003】 例えばトナー搬送用ローラー等を含む現像機構に用いられる現像ロール、帯電ロール、転写ロールおよびクリーニングロール等は、転写用紙等の被処理物を静電的な作用を利用して処理するものであるため、長期間にわたって安定した表面状態を有することが必要であり、従って、そのゴム素材は、硬度が低くて圧縮永久

歪みが小さく、しかもブリードアウトが生じない非汚染性を有することが要求される。

【0004】 また、当該ゴム素材は、使用環境条件が変化したときにもその電気的性質が大きく変化しないことが必要であり、例えば、実用上は温度 15°C 、相対湿度 10% の低温低湿度環境から温度 30°C 、相対湿度 85% の高温高湿度環境までの広い環境条件において、電気抵抗値の変化が 1 桁以内、具体的には $1 \times 10^6 \sim 1 \times 10^7 \Omega \cdot \text{cm}$ の範囲で安定であることが要求されている。

10

【0005】 従来、導電性ゴムとしては、例えばエチレンプロピレンゴム等の単一のポリマーよりなるゴム成分中に、カーボンブラックに代表される電子伝導機構による導電性付与物質を分散含有させたものが知られている。しかしながら、このような導電性ゴムでは、必要な導電性を得るため相当に多量の導電性付与物質を含有させる必要があり、そのため、得られるゴムは硬度が高くて圧縮永久歪みが大きいものとなるという問題がある。しかも、必要とされる多量の導電性付与物質をゴム成分中に均一に分散させることが困難であってゴム製品の全体において均一な導電性を得ることができず、また環境の変化に対して導電性が不安定であるという問題がある。

20

【0006】 一般に、ゴムの硬度を低くするためには可塑剤を添加すればよいが、可塑剤を多量に添加すると、ゴム製品においてブリードアウトが生じるために非汚染性の要求を満たすことが困難となり、しかも圧縮永久歪みが大きくなるという問題がある。

30

【0007】 また、例えば特開平 9-165470 号公報では、2 種類以上のポリマー混合物よりなるゴム成分を用い、1 種のポリマーの連続相中にカーボンブラックを偏在するよう含有させ、これにより導電性ゴムの電気的性質の安定化を図る方法が提案されている。しかしながら、この方法では、相構造をコントロールすることおよびカーボンブラックを所期の状態に選択的に偏在させることが困難であり、またゴム成分を構成するポリマーの共架橋性にも問題があるため、圧縮永久歪みの小さい導電性ゴムを得ることが困難である。

【0008】

40

【発明が解決しようとする課題】 以上のように、従来においては、硬度が低くて圧縮永久歪みが小さく、ブリードアウトが生ずることがなく、しかも電気的性質が均一で環境条件の変化に対しても安定した導電性を有する導電性ゴムは得られていない。本発明の目的は、硬度が低くて圧縮永久歪みが小さく、感光体等を汚染するようなブリードアウトを生じることなく、また全体の電気的性質が均一である上、環境の変化に対しても安定した導電性を有する導電性ゴムを得ることのできる導電性ゴム組成物を提供することにある。本発明の他の目的は、上記のような優れた特性の導電性ゴム組成物を有利に製造す

50

ることのできる方法を提供することにある。

【0009】

【課題を解決するための手段】本発明の導電性ゴム組成物は、トルエン不溶分が30重量%以上の架橋ゴムからなる数平均粒子径が $20\mu\text{m}$ 以下の架橋ゴム粒子(A)と、導電性付与物質(B)とが、前記架橋ゴム粒子(A)を構成するものとは異なる種類の未架橋有機ゴム(C)中に分散含有されていることを特徴とする。この導電性ゴム組成物には、更に、未架橋有機ゴム(C)のための架橋剤を含有させることができる。

【0010】本発明の導電性ゴム組成物の製造方法は、架橋機構が異なる第1の未架橋ゴムおよび第2の未架橋ゴムを、第1の未架橋ゴムのみを選択的に架橋する架橋剤の存在下で練りトルクが一定になるまで混練りし、この状態で当該第1の未架橋ゴムの架橋反応を行うことにより、トルエン不溶分が30重量%以上である架橋ゴムからなる数平均粒子径が $20\mu\text{m}$ 以下の架橋ゴム粒子(A)が前記第2の未架橋ゴムよりなる未架橋有機ゴム(C)中に分散含有されてなるゴム混合物を製造し、その後、このゴム混合物に導電性付与物質(B)を添加して混練りすることを特徴とする。ここに、第1の未架橋ゴムとしてシリコンゴムを用い、第2の未架橋ゴムとしてアクリルゴムを用いることができる。

【0011】

【発明の実施の形態】以下、本発明について具体的に説明する。本発明の導電性ゴム組成物においては、特定の架橋ゴムからなる架橋ゴム粒子(A)と、導電性付与物質(B)とが、架橋ゴム粒子(A)を構成するものとは異なる種類の未架橋有機ゴム(C)中に分散含有されている。

【0012】本発明の導電性ゴム組成物中における架橋ゴム粒子(A)の原料となる第1の未架橋ゴムの具体例としては、例えば天然ゴム、イソプレンゴム、ブタジエンゴム、スチレン-ブタジエンゴム、クロロプレンゴム、アクリルゴム、アクリロニトリル-ブタジエンゴムあるいは水素化アクリロニトリル-ブタジエンゴム、ブチルゴム、ハロゲン化ブチルゴム、エチレン-プロピレンゴム、エチレン-プロピレン-非共役ジエンゴム、エチレン-オクテンゴム、エチレン-オクテン-非共役ジエンゴム、エチレン-酢酸ビニルゴム、クロロスルホン化ポリエチレンゴム、エチレン-アクリル酸エステルゴム、ポリサルファイドゴム、エピクロルヒドリンゴム、エピクロルヒドリン-エチレンオキシドゴム、フッ素ゴム、シリコンゴム等を挙げることができる。これらは単独で、または2種以上を併用することができる。

【0013】上記のうち、例えば未架橋シリコンゴムを第1の未架橋ゴムとして好ましく用いることができる。未架橋のシリコンゴムの種類は特に限定されるものではなく、例えばポリジメチルシロキサン、ポリメチルビニルシロキサン、ポリメチルフェニルビニルシロキ

サン、ポリメチルp-ビニルフェニルシロキサン、ポリメチルトリフルオロプロピルビニルシロキサン、これらのポリオルガノシロキサンの変性体よりなるシリコンゴム、その他を挙げることができる。これらのシリコンゴムは単独であるいは2種類以上を併用することができる。

【0014】架橋ゴム粒子(A)は、上記の第1の未架橋ゴムの架橋体による特定の性状を有する粒子であり、後述する第2の未架橋ゴムよりなる未架橋有機ゴム

(C)の相中に分散状態で含有される。この架橋ゴム粒子(A)の架橋ゴムは、トルエン不溶分が30重量%以上のものであり、好ましくは50重量%以上、更に好ましくは70~100重量%である。また、その数平均粒子径が $20\mu\text{m}$ 以下であることが必要であり、好ましくは $10\mu\text{m}$ 以下、更に好ましくは $5\mu\text{m}$ 以下であるが、一方 $0.01\mu\text{m}$ 以上であることが好ましい。

【0015】架橋ゴム粒子(A)の数平均粒子径が $20\mu\text{m}$ を超える場合には、得られる導電性ゴムは耐磨耗性が劣ったものとなる。一方、トルエン不溶分が30重量%未満の場合には、架橋ゴムの架橋の程度が低いために、当該架橋ゴム粒子(A)の相にも導電性付与物質が分散してしまうため、得られる導電性ゴムは導電性が劣ったものとなり、また圧縮永久歪みが大きいものとなる。

【0016】架橋ゴム粒子(A)の数平均粒子径は、ゴム組成物を凍結切断してその切断面を透過型電子顕微鏡で観察し、架橋ゴム粒子(A)の数が約50~100個存在する面領域を任意に3箇所選定し、その各々について、架橋ゴム粒子(A)の長径と個数を調べ、その結果から数平均粒子径を算出し、得られた3個の領域についての数平均粒子径の値の平均値としてを求められるものである。

【0017】また、架橋シリコンゴムのトルエン不溶分は架橋の程度を示す指標であり、試料を325メッシュの金網のカゴに精秤して入れ、大過剰の沸騰トルエン中に放置して6時間経過後にカゴを取り出して不溶分を乾燥した後精秤し、その重量を溶解前の試料の全重量で除して得られる値である。また、未架橋有機ゴム(C)とのブレンド後にシリコンゴムの架橋が行われる場合には、ブレンド後のゴム組成物を試料としてこれを325メッシュの金網に精秤して入れ、大過剰の沸騰トルエン中に放置して6時間経過後にカゴを取り出し、トルエン溶液部分をロータリーエバポレーターで処理してトルエンを除去し、真空乾燥機で乾燥することによりトルエン溶解分の重合物を取り出して精秤すると共に、当該トルエン溶解分の重合物を核磁気共鳴吸収法(NMR)で測定することにより架橋シリコンゴム成分と未架橋有機ゴム成分との組成比を求めて溶解シリコンゴム分の重量を求め、この値と、前記試料の重量と、シリコンゴムのブレンド比とから、不溶化したシリコンゴムの

割合を求める手法によって得られる値である。

【0018】未架橋有機ゴム (C) は特に限定されるものではなく、例えば天然ゴム、イソプレンゴム、ブタジエンゴム、スチレン-ブタジエンゴム、クロロプレンゴム、アクリルゴム、アクリロニトリル-ブタジエンゴムあるいは水素化アクリロニトリル-ブタジエンゴム、ブチルゴム、ハロゲン化ブチルゴム、エチレン-プロピレンゴム、エチレン-プロピレン-非共役ジエンゴム、エチレン-オクテンゴム、エチレン-オクテン-非共役ジエンゴム、エチレン-酢酸ビニルゴム、クロロスルホン化ポリエチレンゴム、エチレン-アクリル酸エステルゴム、ポリサルファイドゴム、エピクロルヒドリンゴム、エピクロルヒドリン-エチレンオキシドゴム、フッ素ゴム等を挙げることができる。これらは単独で、または2種以上を併用することができる。以上のうち、好ましいものはアクリルゴム、アクリロニトリル-ブタジエンゴム、水素化アクリロニトリル-ブタジエンゴムであり、特に好ましくはアクリルゴムである。

【0019】本発明において未架橋有機ゴム (C) として好適なアクリルゴムは、アクリル酸アルキルエステル、アクリル酸アルコキシアルキルエステルおよび炭素-炭素二重結合を側鎖に有する単量体の少なくとも1種による成分を、共重合成分として含有するものである。

【0020】上記の共重合成分とされるアクリル酸アルキルエステルとしては、例えばアクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸n-プロピル、アクリル酸イソプロピル、アクリル酸n-ブチル、アクリル酸イソブチル、アクリル酸ペンチル、アクリル酸ヘキシル、アクリル酸ヘプチル、アクリル酸2-エチルヘキシル、アクリル酸オクチル、アクリル酸ノニル、アクリル酸デシルなどを挙げることができる。これらは単独で、または2種以上を併用することができる。

【0021】また、アクリル酸アルコキシアルキルエステルとしては、例えばアクリル酸メトキシメチル、アクリル酸メトキシエチル、アクリル酸メトキシプロピル、アクリル酸エトキシメチル、アクリル酸エトキシエチル、アクリル酸エトキシプロピル、アクリル酸ブトキシエチルなどを挙げることができる。これらは単独で、または2種以上を併用することができる。

【0022】更に、炭素-炭素二重結合を側鎖に有する単量体としては、例えばアクリル酸ジヒドロジシクロペンテニル、メタクリル酸ジヒドロジシクロペンテニル、イタコン酸ジヒドロジシクロペンテニル、マレイン酸ジヒドロジシクロペンテニル、フマル酸ジヒドロジシクロペンテニル、アクリル酸ジヒドロジシクロペンテニルオキシエチル、メタクリル酸ジヒドロジシクロペンテニルオキシエチル、イタコン酸ジヒドロジシクロペンテニルオキシエチル、マレイン酸ジヒドロジシクロペンテニルオキシエチル、フマル酸ジヒドロジシクロペンテニルオキシエチル、2-メタクリロイルオキシエチル、ビニル

メタクリレート、ビニルアクリレート、アリルアクリレート、アリルメタクリレート、ジシクロペンタジエン、メチルジシクロペンタジエン、エチリデンノルボルネン、1, 1-ジメチルプロペニルメタクリレート、1, 1-ジメチルプロペニルアクリレート、3, 3-ジメチルブテニルメタクリレート、3, 3-ジメチルブテニルアクリレート、ビニル1, 1-ジメチルプロペニルエーテル、ビニル3, 3-ジメチルブテニルエーテル、1-アクリロイルオキシ-1-フェニルエテン、1-アクリロイルオキシ-2-フェニルエテン、1-メタクリロイルオキシ-2-フェニルエテンなどを挙げることができる。これらは単独で、または2種以上を併用することができる。

【0023】以上のような共重合成分のアクリルゴムにおける割合は、通常0.01~20重量%、好ましくは0.02~5重量%である。この割合が20重量%を超えると、得られる導電性ゴムは伸びが低いものとなり、また0.01重量%未満であると、得られる導電性ゴムは引張強度が低くて好適な機械強度が得られにくいものとなる。

【0024】本発明のゴム組成物において、架橋ゴム粒子 (A) と未架橋有機ゴム (C) との割合は、重量比で、架橋ゴム粒子 (A) / 未架橋有機ゴム (C) = 5 / 95 ~ 95 / 5 の範囲であることが好ましく、更に好ましくは30 / 70 ~ 90 / 10 の範囲である。

【0025】本発明の導電性ゴム組成物は、先ず、所定の性状を有する架橋ゴム粒子 (A) が未架橋有機ゴム (C) 中に分散含有された状態のゴム混合物を製造し、次いでこのゴム混合物中に導電性付与物質 (B) を添加混合する方法により、製造することが好ましい。これにより、架橋ゴム粒子 (A) および導電性付与物質 (B) の両者が安定に未架橋有機ゴム (C) 中に分散された、目的とする状態の組成物を容易に製造することができる。

【0026】所定の性状を有する架橋ゴム粒子 (A) が未架橋有機ゴム (C) 中に分散含有された状態のゴム混合物を製造するためには、次の【方法1】~【方法3】のいずれかを好ましく利用することができる。

【0027】【方法1】 架橋機構が異なる第1の未架橋ゴムと第2の未架橋ゴムとを均一にブレンドし、その状態で第1の未架橋ゴムを選択的に架橋させることにより、トルエン不溶分が30重量%以上の架橋ゴムよりなる数平均粒子径が20μm以下の架橋ゴム粒子 (A) を、第2の未架橋ゴムよりなる未架橋有機ゴム (C) 中において生成させる方法。

【方法2】 トルエン不溶分が30重量%以上の架橋ゴムよりなる数平均粒子径が20μm以下の架橋ゴム粒子 (A) を製造し、これを、未架橋有機ゴム (C) に、ミキサー、ロール等を用いて混合する方法。

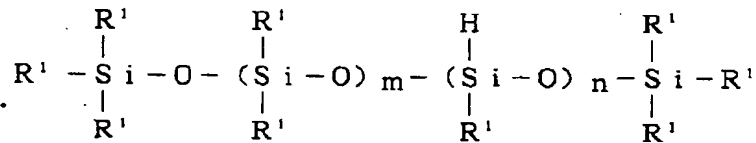
【方法3】 トルエン不溶分が30重量%以上の架橋ゴムよりなる数平均粒子径が20 μ m以下の架橋ゴム粒子(A)のエマルジョンを製造し、この架橋ゴム粒子(A)に対し、未架橋有機ゴム(C)のための単量体をグラフト重合させる方法。

【0028】上記の【方法1】の好ましい具体的手段を、架橋ゴム粒子(A)を得るための第1の未架橋ゴムとして未架橋のシリコンゴムを用いると共に、未架橋有機ゴム(C)を構成する第2の未架橋ゴムとしてラジカル重合性ゴムを用いる場合について説明する。

【方法1A】 未架橋のシリコンゴムと、未架橋有機ゴム(C)とを混練り機を用いて練りトルクが一定になるまで混練りし、その状態で、シリコンゴム用架橋剤を混練りしながら加え、その上で適当な温度に維持してシリコンゴムの架橋反応を進行させることにより、未架橋有機ゴム(C)中において架橋ゴム粒子(A)を生成させる方法。

【0029】ここに、混練り機としては、ロール、インターナルミキサー、バンバリーミキサー、ニーダーなどの通常の混練り機を用いることができる。また、シリコ*20

(式1)

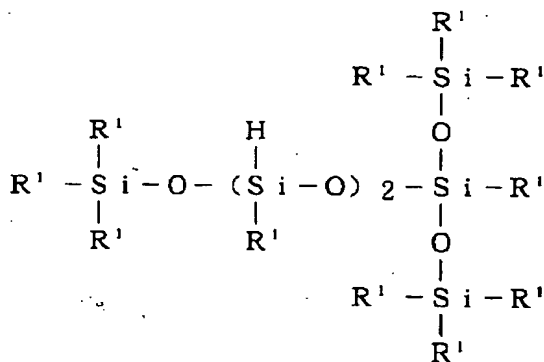


(式中、R¹ は炭素数が1～18のアルキル基、m \geq 0、n \geq 2である。)

【0032】

【化2】

(式2)



(式中、R¹ は炭素数が1～18のアルキル基であ

*ーンゴム用架橋剤としては、多価ヒドロシリル化合物と周期律表第VIII族遷移金属化合物触媒（例えば好ましくは白金系触媒）との組合せ、過酸化物、イオウ、イオウ化合物等が用いられるが、シリコンゴムがカルピノールなどを導入した変性シリコンゴムである場合には、多官能性イソシアネート、エポキシ化合物などが用いられる。

【0030】また、上記のシリコンゴム用架橋剤として用いられる多価ヒドロシリル化合物は、特にその化学構造が制限されるものではないが、ポリオルガノシロキサンとヒドロシリル化反応を生起し、架橋構造を生成するものである必要がある。具体的には、1分子中にケイ素原子に結合した水素原子を少なくとも2個以上有するポリオルガノハイドロジェンシロキサンが好ましく用いられる。このようなポリオルガノハイドロジェンシロキサンは周知であり、その具体例としては下記の(式1)～(式7)に示したものを挙げることができる。

【0031】

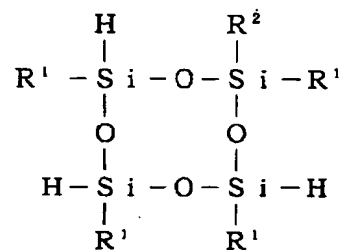
【化1】

る。)

【0033】

【化3】

(式3)

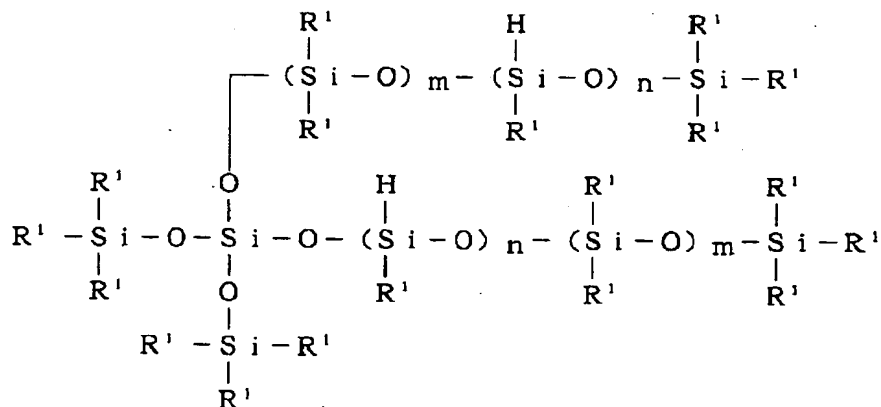


40 (式中、R¹ は炭素数が1～18のアルキル基、R² はブチル基またはフェニル基を示す。)

【0034】

【化4】

(式4)



(式中、 R^1 は炭素数が1～18のアルキル基、 $m \geq 0$ 、2つの n はそれらの合計が2以上となる値である。)

【0035】

【化5】

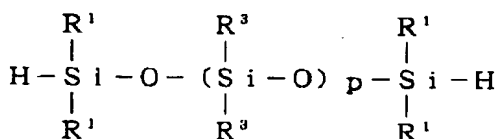
(式5)

* (式中、 R^1 は炭素数が1～18のアルキル基、 R^3 はメチル基またはフェニル基を示し、 $p \geq 0$ である。)

【0036】

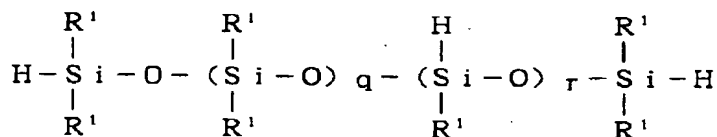
【化6】

20



(式6)

*

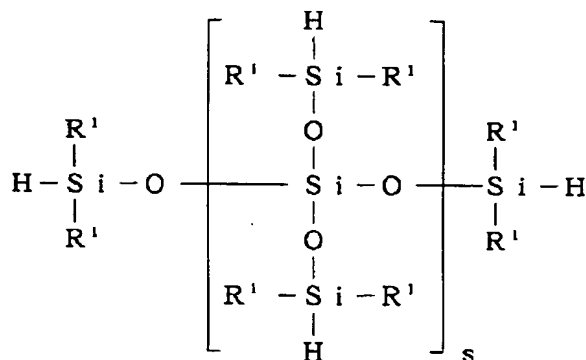


(式中、 R^1 は炭素数が1～18のアルキル基、 $q \geq 0$ 、 $r \geq 1$ である。)

※【0037】

※【化7】

(式7)



(式中、 R^1 は炭素数が1～18のアルキル基、 $s \geq 1$ である。)

【0038】 (方法1B) シラノール基を有する未架

橋のシリコーンゴムと、未架橋有機ゴム(C)とを混練り機を用いて練りトルクが一定になるまで混練りし、その状態で、加水分解してシラノール基と縮合反応する架

橋性成分を当該縮合反応のための触媒と共に加え、適当な温度下においてシリコーンゴムを加水分解・縮合反応させることにより、架橋シリコーンゴムよりなる架橋ゴム粒子(A)を未架橋有機ゴム(C)中において生成させる方法。ここで、架橋性成分としては、加水分解してシラノール基と縮合反応する加水分解性基を分子内に2個以上含有するケイ素化合物が用いられる。また、この反応のための触媒としては、重金属化合物、アミン類もしくは第四級アンモニウム塩を挙げることができる。

【0039】上記(方法1B)において、架橋性成分として用いられるケイ素化合物としては、例えば式 R_aSiX_{4-a} (式8) (ここで、Rは1価の炭化水素基、Xはケイ素原子に結合した加水分解し得る基である。) で表されるオルガノシランまたはその部分加水分解縮合物を挙げることができる。シランの場合には、aは0または1であり、部分加水分解縮合物の場合には、aは0~3の範囲から選ばれた適宜の値であるが、いずれの場合も1分子中に2個以上のXを有することが必要である。

【0040】ここでXの具体例としては、アセトキシ基のようなアシロキシ基; イソプロポキシ基、ブトキシ基のようなアルコキシ基; アセトンオキシム基、メチルエチルケトオキシム基のようなオキシム基; ジメチルアミノ基、ジエチルアミノ基のようなアミノ基; ジメチルアミノオキシ基、ジエチルアミノオキシ基のようなアミノオキシ基; メチルカルボニルメチルアミノ基のようなアミド基; イソシアネート基; 水酸基および塩素原子から選ばれる基または原子である。

【0041】以上の(方法1A)および(方法1B)の混練り工程においては、シリコーンゴムの架橋反応の進行に伴って練りトルクが上昇するが、練りトルクが一定になるまで混練りすることが必要である。これにより、シリコーンゴムが十分に粒径の小さい状態に分割されると共に架橋反応が十分に進行するため、生成する架橋ゴム粒子(A)が確実に目的とする性状のもの、すなわちトルエン不溶分が30重量%以上であって数平均粒子径が20 μ m以下のものとすることができる。一方、混練りが十分になされない場合には、生成される架橋ゴム粒子が十分に小さくならないため、目的とする性状のものを生成させることが困難となる。なお、混練りに際しては、通常の充填剤、加工助剤などの第三成分を工程前あるいは混練り工程の最中に添加することができる。

【0042】上記の(方法2)に用いられる架橋ゴム粒子(A)を製造するための具体的手段としては、次の方法を挙げることができる。

(方法2A) 未架橋のシリコーンゴムをシリコーンゴム用架橋剤により架橋させて架橋シリコーンゴムを製造し、これをボールミルなどで低温あるいは常温で機械的に粉砕する方法。ここに、シリコーンゴム用架橋剤としては、上記の(方法1A)に示したものをを用いることが

できる。

【0043】(方法2B) シラノール基を有する未架橋のシリコーンゴムに、加水分解してシラノール基と縮合反応する架橋性成分を、当該反応のための触媒と共に加え、シリコーンゴムを加水分解・縮合反応させて架橋シリコーンゴムを製造し、これをボールミルなどで低温あるいは常温で機械的に粉砕する方法。ここに、架橋性成分および触媒としては、上記の(方法1B)に示したものをを用いることができる。

10 (方法2C) 数平均粒子径が20 μ m以下の未架橋のシリコーンゴム粒子よりなるラテックスを製造し、このラテックス状態のまま、過酸化物あるいは電子線処理してシリコーンゴムを架橋して架橋ゴム粒子(A)を得る方法。

【0044】上記(方法2C)において、未架橋のシリコーンゴム粒子よりなるラテックスは、未架橋のシリコーンゴムをトルエン、ヘキサンなどの溶媒に溶解して得られる溶液を、乳化剤を分散させた水中で乳化してエマルジョンとし、このエマルジョンから溶媒を除去することにより製造することができる。エマルジョンを得るためには、高速攪拌羽根を有するホモミキサーあるいは高速パイプ乳化機等を用いる方法、その他の公知の方法を使用することができる。

【0045】また、上記のラテックスを製造するために、未架橋のシリコーンゴムを、多軸スクルー押し出し機を用いて、有機溶剤、乳化剤および20重量%以下程度の水と共に処理する方法を採用することもできる。更に、オクタメチルシクロテトラシロキサンのような環状シロキサンオリゴマーと多官能アルコキシシランなどのゲル化剤とを公知のアニオン系またはカチオン系界面活性剤を用い、酸またはアルカリ性のシロキサン重合触媒の存在下で乳化重合することによりシリコーンゴムラテックスを得ることもできる。

【0046】以上のラテックスの製造方法においては、いずれの場合にも、乳化助剤として部分ケン化ポリビニルアルコール、エチレン-酢酸ビニル共重合体、変性ポリエチレンワックスなどを添加することにより、安定したラテックスを得ることができる。

【0047】上記の(方法3)の具体的手段としては、通常のオルガノシロキサンと、エチレン性不飽和基を含む原子団およびアルコキシシリル基を共に有するグラフト交叉剤とを、触媒の存在下に重合させ、これによって得られる変性シリコーンゴムエマルジョンに、未架橋有機ゴム(C)のための単量体を、重合開始剤を用いて、グラフト重合させることによって得る方法を挙げることができる。

【0048】以上、第1の未架橋ゴムとしてシリコーンゴムを用い、第2の未架橋ゴムとしてラジカル重合性ゴムを用いる場合を例として説明したが、他の種類のゴムの組合せの場合にも、同様にゴム混合物を得ること

ができる。

【0049】以上のようなゴム混合物の未架橋有機ゴム(C)中に分散される導電性付与物質(B)としては、電子伝導性により導電性を与える物質の粉末あるいは繊維状体を用いることができる。具体的には、一般的なカーボンブラック、グラファイト系の粉末あるいはそれらの単繊維、銅、ニッケル、銀等の導電性金属粉あるいはそれらの繊維状物質、酸化スズ、酸化チタン、酸化インジウム等の導電性金属酸化物、各種のフィラー材の単位体の表面に金属メッキを施して導電性を付与した物質、ポリアセチレン、ポリピロール、ポリアニリン等の有機導電性物質の微粉末、その他を挙げることができる。これらの導電性付与物質(B)は単独で、または2種以上を併用することができる。

【0050】以上の導電性付与物質(B)のうち好ましいものはカーボンブラックであり、その具体例としては、ファーネスブラック、ケッチェンブラック、チャンネルブラック、アセチレンブラックなどがあるが、これらのうち、特に導電性が高い点でケッチェンブラックが好ましく用いられる。

【0051】以上の導電性付与物質(B)を、上記の〔方法1〕～〔方法3〕によって得られる、架橋ゴム粒子(A)が未架橋有機ゴム(C)中に分散含有されてなるゴム混合物と共に、例えば、通常のオープンロールあるいは密閉式混練り機を使用して練りトルクが一定となるまで混練りすることにより、導電性付与物質(B)が架橋ゴム粒子(A)と共に未架橋有機ゴム(C)中に分散含有されてなる本発明の導電性ゴム組成物が得られる。

【0052】導電性付与物質(B)としては、本発明の導電性ゴム組成物の特性を損なわない範囲において、上記の電子伝導機構による導電性付与物質と共に、イオン伝導機構による導電性付与物質を併用してもよい。イオン伝導機構による導電性付与物質としては、リチウム塩、ナトリウム塩、カリウム塩等の周期律表第Ⅰ族の金属塩、例えば LiCF_3SO_3 、 NaClO_4 、 LiClO_4 、 LiAsF_6 、 LiBF_4 、 NaSCN 、 KSCN 、 NaCl 等、あるいは第4級アンモニウム塩等の電解質、カルシウム塩、バリウム塩等の周期律表第Ⅱ族の金属塩、例えば $\text{Ca}(\text{ClO}_4)_2$ 等、並びに、これらと、1,4-ブタンジオール、エチレングリコール、ポリエチレングリコール、プロピレングリコール、ポリエチレングリコール等の多価アルコール若しくはそれらの誘導体等との錯体、またはエチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル等のモノオールとの錯体を挙げることができる。

【0053】本発明の導電性ゴム組成物には、特性を損なわない範囲において、通常のゴム組成物において使用されている各種の添加剤を副資材として配合することができる。このような添加剤としては、例えば充填材、可

塑剤、軟化剤、滑剤、金属酸化物、老化防止剤等を挙げることができる。

【0054】充填材としては、例えばフュームドシリカ、湿式シリカ、石英微粉末、ケイソウ土、亜鉛華、塩基性炭酸マグネシウム、重質炭酸カルシウム、胡粉、軽微性炭酸カルシウム、極微細活性炭炭酸カルシウム、特殊炭酸カルシウム、カオリンクレー、焼成クレー、パイロフライトクレー、シラン処理クレー、カオリン、セリサイト、微粉タルク、ウォラストナイト、ゼオライト、ゾーノトナイト、PMF(Processed Mineral Fiber 加工鉱物繊維)、セピオライト、炭酸カリウム、エレスタダイト、石膏繊維、ガラスバルン、シリカバルン、ハイドロタルサイト、フライアッシュバルン、シラスバルン、カーボン系バルン、フェノール樹脂、尿素樹脂、スチレン系樹脂、サラン樹脂等の有機系バルン、アルミナ、ケイ酸マグネシウム、ケイ酸アルミニウム、二酸化チタン、タルグ、雲母粉末、硫酸アルミニウム、硫酸カルシウム、硫酸バリウム、マイカ、アスベスト、ガラス繊維、炭酸繊維、芳香族ポリアミド繊維、チタン酸カリウム繊維、再生ゴム粉末、エボナイト粉末、有機補強剤、有機充填剤等を挙げることができる。これらの充填材は単独で、または2種以上を併用することができる。充填材の配合量は、架橋ゴム粒子(A)と未架橋有機ゴム(C)の合計100重量部に対して、通常、5～400重量部であり、好ましくは10～300重量部である。

【0055】可塑剤としては、例えばフタル酸系、イソフタル酸系、テトラヒドロフタル酸系、アジピン酸系、アゼライン酸系、セバシン酸系、ドデカン-2-酸系、マレイン酸系、フマル酸系、トリメリット酸系、クエン酸系、イタコン酸系、リシノール酸系、ステアリン酸系、ポリエーテル系、ポリエステル系、フォスフェート系、グリコール系、エポキシ系、エーテル-エステル系等の各種の可塑剤を挙げることができる。これらの可塑剤は、単独であるいは2種以上を併用することができる。

【0056】軟化剤としては、例えばアロマティック系、ナフテン系、パラフィン系等の石油系軟化剤；ひまし油、綿実油、あまに油、なたね油、大豆油、パーム油、やし油、落花生油、木ろう油等の植物油系軟化剤；黒サブ、白サブ、飴サブ等を挙げることができる。これらの軟化剤は、単独または2種以上を併用することができる。

【0057】滑剤としては、例えばステアリン酸、オレイン酸、ラウリル酸、ジブチルアンモニウムオレート、ステアリン酸亜鉛、ステアリン酸カルシウム、ステアリン酸カリウム、ステアリン酸ナトリウム等を挙げることができる。これらの滑剤は、単独または2種以上を併用することができる。

【0058】金属酸化物としては、例えば亜鉛華、活性亜鉛華、表面処理亜鉛華、炭酸亜鉛、複合亜鉛華、複合

活性亜鉛華、表面処理酸化マグネシウム、酸化マグネシウム、水酸化カルシウム、極微細水酸化カルシウム、一酸化鉛、鉛丹、鉛白等を挙げることができる。これらの金属酸化物は、単独でまたは2種以上を併用することができる。

【0059】老化防止剤としては、例えばナフチルアミン系、ジフェニルアミン系、p-フェニレンジアミン系、キノリン系、ヒドロキノン誘導体系、モノー、ビスー、トリスーまたはポリーフェノール系、チオビスフェノール系、ヒンダードフェノール系、亜リン酸エステル系、イミダゾール系、ジチオカルバミン酸ニッケル塩系、リン酸系等の老化防止剤を挙げることができる。これらの老化防止剤は、単独でまたは2種以上を併用することができる。

【0060】以上の各種の添加剤の他、着色剤、紫外線吸収剤、難燃剤、耐油性向上剤、発泡剤、発泡助剤、スコッチ防止剤、粘着付与剤、活性剤、奪水剤、ワックス、光安定剤、カップリング剤、離型剤、抗菌剤、素練り促進剤等を配合することもできる。

【0061】以上のような配合剤は、必要に応じて、本発明の導電性ゴム組成物を製造する工程において添加してもよいし、導電性ゴム組成物を製造した後において、未架橋有機ゴム(C)のための架橋剤を添加して架橋可能なゴム組成物を製造する工程において添加してもよい。これらの配合剤および架橋剤の添加は、ゴム組成物と共に、ロール、バンバリーミキサー、ニーダーなどの通常の混練り機により混練りすればよい。

【0062】以上のようにして得られる導電性ゴム組成物に未架橋有機ゴム(C)のための架橋剤が添加されることにより、架橋可能なゴム組成物が得られる。この架橋可能なゴム組成物は、成形された後、架橋処理(加硫処理)により、未架橋有機ゴム(C)が架橋されて製品としての導電性ゴムが作製される。

【0063】未架橋有機ゴム(C)のための架橋剤(加硫剤)としては、例えば硫黄系加硫剤、有機過酸化物、キノイド加硫剤、樹脂加硫剤、金属酸化物加硫剤、含硫黄有機化合物、アミン加硫剤、トリアジン加硫剤、ポリオール加硫剤、金属石けん加硫剤、マレイミド系加硫剤等から、未架橋有機ゴム(C)として用いられるゴムの種類に応じて適宜のものが選択して使用される。また、必要に応じて、架橋促進剤、架橋助剤、促進助剤、架橋遅延剤等が併用される。

【0064】硫黄系加硫剤としては、例えば粉末硫黄、硫黄華、高分散性硫黄、不溶性硫黄、沈降硫黄、表面処理硫黄、コロイド硫黄、塩化硫黄、一塩化硫黄、二塩化硫黄等を挙げることができる。これらの硫黄系加硫剤は、単独でまたは2種以上を併用することができる。

【0065】架橋剤として硫黄系加硫剤を使用する場合には加硫促進剤を併用することができる。この加硫促進剤としては、例えばヘキサメチレンテトラミン、アセト

アルデヒドアンモニア等のアルデヒドアンモニア類; n-ブチルアルデヒド-アニリン縮合物、ブチルアルデヒド-モノブチルアミン縮合物、ヘプトアルデヒド-アニリン反応生成物、トリクロトニリデンテトラミン等のアルデヒドアミン類; ジフェニルグアニジン、ジ-ortho-トリルグアニジン、オルトトリルビグアニド、ジカテコールホウ酸のジオルトトリルグアニジン塩等のグアニジン塩類; 2-メルカプトイミダゾリン等のイミダゾリン類; 2-メルカプトベンゾチアゾール、2-メルカプトチアゾリン、ジベンゾチアゾールジスルフィド、2-メルカプトベンゾチアゾールの亜鉛塩、2-メルカプトベンゾチアゾールのナトリウム塩、2-メルカプトベンゾチアゾールのシクロヘキシルアミン塩、2-(2, 4-ジニトロフェニルチオ)ベンゾチアゾール、2-(N, N'-ジエチルチオカルバモイルチオ)ベンゾチアゾール、2-(4'-モルホリノジチオ)ベンゾチアゾール、4-モルホニル-2-ベンゾチアジルジスルフィド等のチアゾール類; N-シクロヘキシル-2-ベンゾチアジルスルフェンアミド、N, N-ジシクロヘキシル-2-ベンゾチアジルスルフェンアミド、N-オキシジェチレン-2-ベンゾチアジルスルフェンアミド、N, N-ジイソプロピル-2-ベンゾチアジルスルフェンアミド、N-tert-ブチル-2-ベンゾチアジルスルフェンアミド等のスルフェンアミド類; チオカルバミド、エチレンチオ尿素(2-メルカプトイミダゾリン)、ジエチルチオ尿素、ジブチルチオ尿素、混合アルキルチオ尿素、トリメチルチオ尿素、ジラウリルチオ尿素等のチオ尿素類; ジメチルジチオカルバミン酸ナトリウム、ジエチルジチオカルバミン酸ナトリウム、ジ-n-ブチルカルバミン酸ナトリウム、ジメチルジチオカルバミン酸鉛、ジアミルジチオカルバミン酸鉛、ジメチルジチオカルバミン酸亜鉛、ジアミルジチオカルバミン酸亜鉛、ジエチルジチオカルバミン酸亜鉛、ジ-n-ブチルジチオカルバミン酸亜鉛、ジベンジルジチオカルバミン酸亜鉛、N-ペンタメチレンジチオカルバミン酸亜鉛、エチルフェニルジチオカルバミン酸亜鉛、ジメチルジチオカルバミン酸セレン、ジエチルジチオカルバミン酸セレン、ジエチルジチオカルバミン酸テルル、ジエチルジチオカルバミン酸カドミウム、ジメチルジチオカルバミン酸銅、ジメチルジチオカルバミン酸ピペリジン、メチルペンタメチレンジチオカルバミン酸ピペコリン、活性化ジチオカルバメート等のジチオカルバミン酸塩類; テトラメチルチウラムモノスルフィド、テトラメチルチウラムジスルフィド、活性テトラメチルチウラムジスルフィド、N, N'-ジメチル-N, N'-ジフェニルチウラムジスルフィド、ジペンタメチレンチウラムジスルフィド、ジペンタメチレンチウラムテトラスルフィド、混合アルキルチウラムジスルフィド等のチウラム類; イソプロピルキサンテン酸ナトリウム、イソプロピルキサンテン酸亜鉛、ブチルキサンテン酸亜鉛等のザンテ

ト類；4，4'-ジチオモルホリン、アミノジアルキルジチオホスフェート、亜鉛- α ， α - α -ブチルホスホロジチオエート、3-メルカプトイミダゾリンチオン-2、チオグリコール酸エステル等を挙げることができる。これらの加硫促進剤は、単独または2種以上を併用することができる。

【0066】有機過酸化物架橋剤としては、例えば1，1-ジ第三ブチルパーオキシ-3，3，5-トリメチルシクロヘキサン、ジ第三ブチルパーオキサイド、第三ブチルミルパーオキサイド、ジクミルパーオキサイド、2，5-ジメチル-2，5-ジ（第三ブチルパーオキシ）ヘキサン、2，5-ジメチル-2，5-ジ（第三ブチルパーオキシ）ヘキシン、1，3-ビス（第三ブチルパーオキシ-イソプロピル）ベンゼン、第三ブチルパーオキシ-イソプロピルカーボネート、アセチルシクロヘキシルスルフォニルパーオキサイド、イソブチルパーオキサイド、ジイソプロピルパーオキシジカーボネート、ジアリルパーオキシジカーボネート、ジプロピルパーオキシジカーボネート、ジ（2-エトキシエチル）パーオキシジカーボネート、ジ（メトキシイソプロピル）パーオキシジカーボネート、ジ（2-エチルヘキシル）パーオキシジカーボネート、第三ヘキシルパーオキシネオヘキサネート、ジ（3-メチル-3-メチロキシブチル）パーオキシジカーボネート、第三ブチルパーオキシネオデカネート、第三ヘキシルパーオキシネオデカネート、第三ブチルパーオキシネオヘキサネート、2，4-ジクロロベンゾイルパーオキサイド、第三ヘキシルパーオキシビバレート、第三ブチルパーオキシビバレート、3，3，5-トリメチルヘキサノイルパーオキサイド、オクタノイルパーオキサイド、デカノイルパーオキサイド、ラウロイルパーオキサイド、クミルパーオキシオクテート、アセチルパーオキサイド、第三ブチルパーオキシ（2-エチルヘキサネート）、ベンゾイルパーオキサイド、第三ブチルパーオキシイソブチレート、1，1-ビス（第三ブチルパーオキシ）シクロヘキサン、第三ブチルパーオキシマレイックアシッド、第三ブチルパーオキシラウレート、第三ブチルパーオキシ-3，3，5-トリメチルヘキサネート、シクロヘキサノンパーオキサイド、第三ブチルパーオキシアリルカーボネート、2，5-ジメチル-2，5-ジ（ベンゾイルパーオキシ）ヘキサン、2，2-ビス（第三ブチルパーオキシ）オクタン、第三ブチルパーオキシアセテート、2，2-ビス（第三ブチルパーオキシ）ブタン、第三ブチルパーオキシベンゾエート、ブチル-4，4-ビス（第三ブチルパーオキシ）バレート、ジ第三ブチルジパーオキシイソフタレート、メチルエチルケトンパーオキサイド、 α ， α' -ビス（第三ブチルパーオキシ-m-イソプロピル）シクロヘキサン、 α ， α' -ビス（第三ブチルパーオキシ-m-イソプロピル）ベンゼン、ジイソプロピルベンゼン-ヒドロパーオキサイド、p-メンタンヒドロ

パーオキサイド、1，1，3，3-テトラメチルブチルヒドロパーオキサイド、2，5-ジメチルヘキサネ-2，5-ジヒドロパーオキサイド、クメンヒドロパーオキサイド、第三ブチルヒドロパーオキサイド等を挙げることができる。これらの有機過酸化物は、単独または2種以上を併用することができる。

【0067】また、有機過酸化物架橋剤を使用する場合には、共架橋剤を併用することもできる。この共架橋剤としては、例えば硫黄、p-キノンジオキシム、p-ベンゾキノンジオキシム、p，p'-ジベンゾイルキノンジオキシム、N，N'-m-フェニレンジマレイミド、N-メチル-N'-4-ジニトロアニリン、ジペンタメチレンチウラムペンタスルフィド、ジニトロベンゼン、ジビニルベンゼン、トリアリルシアヌレート、トリアリルイソシアヌレート、トリアジンチオール、エチレングリコールジ（メタ）アクリレート、ジエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、トリエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、ポリエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、ネオペンチルグリコールジ（メタ）アクリレート、ジプロピレングリコールジ（メタ）アクリレート、トリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート、エリスリトールテトラ（メタ）アクリレート、ジアリルメラミン、ジビニルアジペート、ビニルブチラート、ビニルステアレート、液状ポリブタジエンゴム、液状ポリイソブレンゴム、液状スチレン-ブタジエンゴム、液状アクリロニトリル-ブタジエンゴム、（メタ）アクリル酸マグネシウム、（メタ）アクリル酸カルシウム、（メタ）アクリル酸アルミニウム、（メタ）アクリル酸亜鉛、（メタ）アクリル酸第一錫、（メタ）アクリル酸マグネシウム等を挙げることができる。これらの共架橋剤は、単独または2種以上を併用することができる。

【0068】キノイド加硫剤としては、例えばp-キノンジオキシム、p，p'-ジベンゾイルキノンジオキシム、テトラクロロ-p-ベンゾキノン、ポリ-p-ジニトロベンゼン等を挙げることができる。これらのキノイド加硫剤は、単独または2種以上を併用することができる。

【0069】樹脂加硫剤としては、例えばアルキルフェノール-ホルムアルデヒド樹脂、メラミン-ホルムアルデヒド縮合物、トリアジン-ホルムアルデヒド縮合物、オクチルフェノール-ホルムアルデヒド樹脂、アルキルフェノール-スルフィド樹脂、ヘキサメトキシメチルメラミン樹脂等を挙げることができる。これらの樹脂加硫剤は、単独または2種以上を併用することができる。

【0070】金属酸化物加硫剤としては、酸化亜鉛、酸化マグネシウム、一酸化鉛等を挙げることができる。これらの金属酸化物加硫剤は、単独または2種以上を混合して使用することができる。

【0071】含硫黄有機加硫剤としては、例えばモルホリンジスルフィド、アルキルフェノールジスルフィド、N, N' -ジチオビスヘキサヒドロ-2H-アゼピノン-2)、チウラムポリスルフィド、2-(4'-モルホリノジチオ)ベンゾチアゾール等を挙げることができる。これらの含硫黄有機加硫剤は、単独または2種以上を併用することができる。

【0072】ポリアミン系加硫剤としては、例えばヘキサメチレンジアミンカルバメート、ヘキサメチレンジアミン、トリエチレンテトラミン、テトラエチレンペンタミン、4, 4'-メチレンビス(シクロヘキシルアミン)カルバメート、N, N'-ジシナミリデン-1, 6-ヘキサジアミン、アンモニウムベンゾエート等が挙げられる。これらのポリアミン系加硫剤は、単独または2種以上を混合して使用することができる。

【0073】トリアジン系加硫剤としては、例えば2, 4, 6-トリメルカプト-s-トリアジン、2-ジ-n-ブチルアミノ-4, 6-ジメルカプト-s-トリアジン等を挙げることができる。これらのトリアジン系加硫剤は、単独または2種以上を併用することができる。ポリオール加硫剤としては、例えばビスフェノールA、ビスフェノールAF、ヒドロキノン、ペンタエリスリトール等を挙げることができる。これらのポリオール系加硫剤は、単独または2種以上を混合して使用することができる。また、マレイミド系加硫剤としては、例えばN, N'-m-フェニレンジマレイミド等を挙げることができる。

【0074】本発明の架橋可能なゴム組成物を架橋処理(加硫処理)するためには、通常行われている加熱加圧加硫法(プレス加硫法)、紫外線架橋法、放射線架橋法、インジェクション架橋法、高周波架橋法等を利用することができる。そして、例えば加熱加圧架橋法の場合には、80~200℃の温度で数分間~3時間、20~200kg/cm²の加圧下で一次加硫を行い、更に必要に応じて80~200℃の温度で1~48時間、二次加硫することにより導電性ゴムよりなるゴム製品が得られる。

【0075】本発明の導電性ゴム組成物から得られる導電性ゴムは、電子写真プロセス、静電記録プロセス等によるプリンターや複写機で利用される、例えばトナー搬送用ロール、帯電ロール、現像ロール、転写ロール、クリーニングロールなどのゴム素材として好適に用いることができる。更に、本発明の導電性ゴム組成物から得られる導電性ゴムは、各種の情報機器用部品、事務機器用部品、電化製品用部品等における導電部材としても好適に用いることができる。

【0076】

【実施例】以下、本発明の実施例について具体的に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【0077】実施例1~4

(1) 未架橋のシリコーンゴム

ケイ素原子に結合した有機基の1モル%がビニル基であり、その他がメチル基である、平均重合度が5500の直鎖状ポリメチルビニルシロキサン

(2) 導電性付与物質(B)

ケッチェンブラック「EC600」D(ライオン社製)

(3) 未架橋有機ゴム(C)

アクリルゴム「AREX100」(日本合成ゴム社製) このアクリルゴムは、炭素-炭素二重結合を側鎖に有するものである。

【0078】(4) シリコーンゴム用架橋剤

末端がトリメチルシリル基で封鎖され、平均20個のメチルヒドロジェンシロキサン単位からなる直鎖状ポリメチルヒドロジェンシロキサン

(5) 副資材

白金系触媒: 塩化白金酸6水和物の0.5%水溶液
有機過酸化物: α, α'-ビス(第三ブチルパーオキシ-m-イソプロピル)ベンゼン

20 共架橋剤: N, N'-m-フェニレンジマレイミド

架橋遅延剤: N-ニトロソジフェニルアミン

【0079】下記の表1に示す配合割合に従って、未架橋のシリコーンゴム、未架橋有機ゴム(C)およびシリコーンゴム用架橋剤を、温度70~120℃、回転数60rpmに設定されたゴムミキサー内に順次投入し、練りトルクが一定となるまで混練りし、その時点で白金系触媒水溶液およびステアリン酸を加え、更に練りトルクが一定になるまで約80分間混練りしてゴム混合物を製造した。そして、このゴム混合物に、導電性付与物質

30 (B)を添加して更に練りトルクが一定となるまで混練りし、その後ゴムミキサーから排出して、合計4種の本発明の導電性ゴム組成物を製造した。

【0080】得られた導電性ゴム組成物は、ポリメチルビニルシロキサンがポリメチルヒドロジェンシロキサンにより縮合して架橋シリコーンゴムよりなる架橋ゴム粒子(A)が、アクリルゴムよりなる未架橋有機ゴム(C)中に粒子状に分散された状態のものであった。

【0081】上記の導電性ゴム組成物の各々に、下記表1に示す配合でアクリルゴム用架橋剤をオープンロールを用いて混練りして架橋可能なゴム組成物を製造した。そして、この架橋可能なゴム組成物を、電熱プレス機を用いて170℃で20分間加熱して加硫処理することにより、導電性ゴムよりなる加硫シートを作製した。

【0082】比較例1

ゴム成分として、未架橋有機ゴム(C)のみを用い、表1に示す配合割合に従って導電性付与剤および副資材と共に練りトルクが一定になるまで混練りして比較用ゴム組成物を調製し、これを用いて実施例1~4と同様にして加硫シートを作製した。

50 【0083】比較例2

ゴム成分として、ミラブル型シリコンゴム「KE8751-U」（信越化学社製）と未架橋有機ゴム（C）とを用い、表1に示す配合割合に従って導電性付与剤および副資材と共に練りトルクが一定になるまで混練りして＊（配合割合および加硫条件）

＊比較用ゴム組成物を調製し、これを用いて実施例1～4と同様にして加硫シートを作製した。

【0084】

【表1】

	実施例				比較例	
	1	2	3	4	1	2
粒子用未架橋ゴム ポリメチルビニルシ ロキサン	85	70	55	30	—	70・
未架橋有機ゴム（C） アクリルゴム	15	30	45	70	100	30
導電性付与物質（B） ケッチェンブラック	1.8	2.7	4.1	4.8	9.0	2.7
粒子用架橋剤 ポリメチルハイドロ ジェンシロキサン	0.05	0.05	0.05	0.05	—	—
白金系触媒	0.05	0.05	0.05	0.05	—	—
副資材 ステアリン酸	1	1	1	1	1	1
架橋 有機過酸化物	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
橋 共架橋剤	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7
剤 架橋遅延剤	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
加硫条件	温度：170℃ 時間：20分間					

＊ミラブル型シリコンゴム

【0085】以上のようにして得られた加硫シートの各々について、架橋ゴム粒子（A）のトルエン不溶分および数平均粒子径を求めた。結果を表2に示す。 ※

（架橋ゴム粒子（A）の性状）

※【0086】

【表2】

架橋ゴム粒子（A）	実施例				比較例	
	1	2	3	4	1	2
数平均粒子径（ μm ）	3.0	2.5	2.3	2.2	—	40
トルエン不溶分（wt%）	88	90	91	90	—	3

【0087】上記の加硫シートを試料とし、その各々について、下記の特性を測定した。

<体積固有抵抗> JIS 6911に基づき、体積固有抵抗環境依存性測定装置（アイランド工業社製）を用いて、温度25℃、相対湿度50%の条件で測定した。

<体積固有抵抗環境依存性> JIS 6911に基づき、体積固有抵抗環境依存性測定装置（アイランド工業社製）を用い、温度15℃、相対湿度10%の低温低湿度条件と、温度30℃、相対湿度85%の高温高湿度条件でそれぞれ測定した体積固有抵抗値の差の絶対値を「体積固有抵抗環境依存性」として求めた。

【0088】<体積固有抵抗の位置ばらつき>一辺の大きさが100mmの正方形で厚み2mmの加硫シートを縦横各々25mmの部分に16分割し、体積固有抵抗値

測定器「ハイレスタIP」（ダイアンインスルメンツ社製）を用いて各部分の体積固有抵抗値を測定し、得られた16点の標準偏差を位置ばらつきとして求めた。

<硬度> JIS K6301に準拠して測定した。（JIS-A）

<圧縮永久歪試験> JIS K6301に準拠して、温度70℃、時間22時間で測定した。

【0089】<導電性付与剤の分散状態>得られた試料をミクロトームを用いて切断し、透過型電子顕微鏡を用いてその切断面を観察してカーボンブラックの分散状態を調べた。評価結果を表3に示す。

【0090】

【表3】

項 目	実施例				比較例	
	1	2	3	4	1	2
体積固有抵抗 ($\log \rho \cdot V \cdot \Omega \cdot \text{cm}$)	6.80	7.00	6.42	6.40	6.90	12.0
体積固有抵抗環境依存性 ($\log \rho \cdot V \cdot \Omega \cdot \text{cm}$)	0.20	0.22	0.25	0.25	1.20	0.80
体積固有抵抗の位置ばらつき ($\log \rho \cdot V \cdot \Omega \cdot \text{cm}$)	0.13	0.15	0.16	0.18	0.25	0.22
硬度 (JIS-A)	24	30	32	34	45	30
圧縮永久歪み	3.0	4.0	7.7	9.0	22	6.6
カーボンブラックの分散状態	未架橋有機ゴム (C) 相にのみ分散				両相に分散*	

*未架橋有機ゴム (C) および架橋ゴム粒子 (A) の両相に分散

【0091】実施例5

表4に示す処方に従って、未架橋のアクリルゴム「AR EX411」（日本合成ゴム社製）、エチレンプロピレンゴム「EP21」（日本合成ゴム社製）および副資材を、温度70～120℃、回転数60rpmに設定されたゴムミキサー内に順次投入し、練りトルクが一定になるまで混練りし、その時点で粒子用架橋剤である有機過酸化物1、1-ジ-ターシャリブチルパーオキシ-3, 3, 5-トリメチルシクロヘキササン「トリゴノックス29/40」（化薬ヌーリー社製）を加えてさらに混練りし、練りトルクが一定になるまで約80分間混練りしてゴム組成物を製造した。このゴム組成物に、実施例1～4と同様の導電性付与物質 (B) を添加してさらに練りトルクが一定になるまで混練りし、その後ミキサーから排出して、本発明の導電性ゴム組成物を製造した。得られた導電性ゴム組成物は、エチレンプロピレンゴムが有機過酸化物により架橋した架橋エチレンプロピレンゴムからなる架橋ゴム粒子 (A) が、アクリルゴムよりなる未架橋有機ゴム (C) 中に分散された状態のものであった。

【0092】実施例6

表4に示す処方に従って、未架橋の1, 3-ブタジエンからなる水素添加率が97%のブタジエンゴム（日本合成ゴム社製）、ヒドリンゴム「エピクロマーH」（大阪曹達社製）および副資材を、温度70～120℃、回転数60rpmに設定されたゴムミキサー内に順次投入し、練りトルクが一定になるまで混練りし、その時点で粒子用架橋剤の硫黄と加硫促進剤「NA-22」を加えてさらに混練りし、練りトルクが一定になるまで約80分間混練りしてゴム組成物を製造した。このゴム組成物に、導電性付与物質 (B) を添加してさらに練りトルクが一定になるまで混練りし、その後ミキサーから排出して、本発明の導電性ゴム組成物を製造した。得られた導電性ゴム組成物は、ブタジエンゴムが硫黄により架橋した架橋ブタジエンゴムからなる架橋ゴム粒子 (A)

が、ヒドリンゴムよりなる未架橋有機ゴム (C) 中に分散された状態のものであった。

【0093】以上の実施例5および6で得られた導電性ゴム組成物の各々に、表4に示す配合でアクリルゴム用架橋剤をオープンロールを用いて混練りして架橋可能なゴム組成物を製造した。そして、この架橋可能なゴム組成物を、電熱プレス機を用いて170℃で20分間加熱して加硫処理することにより、導電性ゴムよりなる加硫シートを作製した。さらに、得られた加硫シートの各々について、架橋ゴム粒子 (A) のトルエン不溶分および数平均粒子径を求めた。結果を表5に示す。

【0094】比較例3

表4に示す処方に従って、未架橋のアクリルゴム「AR EX411」、エチレンプロピレンゴム「EP21」および副資材を、温度70～120℃、回転数60rpmに設定されたゴムミキサー内に順次投入し、練りトルクが一定になるまで混練りし、その時点で導電性付与物質 (B) を添加してさらに練りトルクが一定になるまで混練りし、その後ミキサーから排出した。次に、表4に示す配合で架橋剤をオープンロールを用いて混練りした後、実施例1と同様の条件で、比較用の導電性ゴム組成物を製造した。そして、この架橋可能なゴム組成物を、実施例5および6と同様にして加硫処理することにより、導電性ゴムよりなる加硫シートを作製した。さらに、得られた加硫シートの各々について、架橋ゴム粒子のトルエン不溶分および数平均粒子径を求めた。結果を表5に示す。

【0095】比較例4

表4に示す処方に従って、未架橋の1, 3-ブタジエンからなる水素添加率が97%のブタジエンゴム、ヒドリンゴム「エピクロマーH」、ステアリン酸および酸化亜鉛を、温度70～120℃、回転数60rpmに設定されたゴムミキサー内に順次投入し、練りトルクが一定になるまで混練りし、その時点で導電性付与物質 (B) を添加してさらに練りトルクが一定になるまで混練りし、

その後ミキサーから排出した。次に、表4に示す配合で架橋剤をオープンロールを用いて混練りした後、実施例1と同様の条件で、比較用の導電性ゴム組成物を製造した。そして、この架橋可能なゴム組成物を、実施例5および6と同様にして加硫処理することにより、導電性ゴムよりなる加硫シートを作製した。さらに、得られた加硫シートの各々について、架橋ゴム粒子のトルエン不溶分および数平均粒子径を求めた。結果を表5に示す。

【0096】以上において用いられた副資材の内容は次のとおりである。

「ノクセラ-DM」：ジベンゾチアジルジスルフィド *
〔配合割合および加硫条件〕

*「ノクラックCD」：4, 4' (α, α-ジメチルベンジル) ジフェニルアミン

「イルガノックス1010」：テトラキス(メチレン-3-(3'-5'-ジターシャリー-4'-ヒドロキシフェニル)プロピオネート)メタン

「ノクラックB」：ジフェニルアミンとアセトンの高温反応生成物

「ノクラックMBC」：ジメチルジチオカルバミン酸ニッケル

10 【0097】

【表4】

	実施例		比較例	
	5	6	3	4
粒子用未架橋ゴム アクリルゴム	30		30	
エチレンプロピレンゴム	70		70	
未架橋有機ゴム(C) ヒドリンゴム		30		30
ブタジエンゴム		70		70
導電性付与物質(B) ケッチェンブラック	2.7	2.7	2.7	2.7
粒子用架橋剤 有機過酸化化物	1		1	
硫黄		0.5		0.5
加硫促進剤		1.2		1.2
副資材	ステアリン酸	1	1	1
	ステアリン酸カリウム	1	1	
	ステアリン酸ナトリウム	2.5	2.5	
架橋剤系	酸化亜鉛		2	2
	ノクセラ-DM		0.5	0.5
	四三酸化鉛		5	5
	硫黄	0.3		0.3
	ノクラックCD	1	1	
	イルガノックス1010	1	1	
	ノクラックB		1	1
	ノクラックNBC		1	1
加硫条件	温度：170℃ 時間：20分間			

【0098】

【表5】

〔架橋ゴム粒子(A)の性状〕

架橋ゴム粒子(A)	実施例		比較例	
	5	6	3	4
数平均粒子径(μm)	6.8	7.4	55	40
トルエン不溶分(wt%)	88	90	2	3

【0099】

【表6】

〔物性および状態〕

項 目	実施例		比較例	
	5	6	1	2
体積固有抵抗 ($\text{Log } \rho \cdot V \cdot \Omega \cdot \text{cm}$)	6.90	6.80	12.5	12.0
体積固有抵抗環境依存性 ($\text{Log } \rho \cdot V \cdot \Omega \cdot \text{cm}$)	0.23	0.22	0.98	1.35
体積固有抵抗の位置ばらつき ($\text{Log } \rho \cdot V \cdot \Omega \cdot \text{cm}$)	0.15	0.16	0.30	0.29
硬度 (J I S - A)	35	36	35	37
圧縮永久歪み	10	13	11	12
カーボンブラックの分散状態	未架橋有機ゴム 相にのみ分散		両相に分散*	

* 未架橋有機ゴム (C) および架橋ゴム粒子 (A) の両相に分散

【0100】表3の結果から理解されるように、本発明の導電性ゴム組成物から得られる導電性ゴムは、硬度が低くて圧縮永久歪みが小さく、また製品が均一な電気的性質を有していても環境の変化に対しても十分に安定した導電性を有するものである。従って、当該導電性ゴムは、電子写真法、静電記録法等によるプリンターにおけるトナー搬送用ロール、帯電ロール、現像ロール、転写ロール、クリーニングロール等の被処理物を電気的な作用によって処理するためのロール、その他の部材のゴム素材として好適である。特に本発明の導電性ゴム組成物は、従来のものに比較して、少ない量の導電付与剤によって十分に高い導電性が発現される点、硬度が低い点、圧縮永久歪みが小さい点、同じ体積固有抵抗で同じ硬度の導電性ゴムを得る場合に、可塑剤が不要であるかその添加量を減少させることができるためにブリードアウトが抑制される点、体積固有抵抗の環境依存性が小さい点、および体積固有抵抗の位置ばらつきが小さい点で優れたものである。

【0101】

【発明の効果】本発明の導電性ゴム組成物は、トルエン不溶分が30重量%以上である架橋ゴムからなる数平均粒子径が $20\mu\text{m}$ 以下の架橋ゴム粒子と、導電性付与物質とが、架橋ゴム粒子を構成するものとは異なる種類の未架橋有機ゴム中に分散含有されているため、硬度が低くて圧縮永久歪みが小さく、感光体等を汚染するようなブリードアウトを生じることなく、また全体の電気的性質が均一である上、環境の変化に対しても安定した導電性を有する導電性ゴムを得ることができる。

【0102】本発明の導電性ゴム組成物の製造方法は、架橋機構が異なる第1の未架橋ゴムおよび第2の未架橋ゴムを、第1の未架橋ゴムのみを選択的に架橋する架橋剤の存在下で練りトルクが一定になるまで混練りし、この状態で当該第1の未架橋ゴムの架橋反応を行うことにより、トルエン不溶分が30重量%以上である架橋ゴムからなる数平均粒子径が $20\mu\text{m}$ 以下の架橋ゴム粒子が未架橋有機ゴム中に分散含有されてなる上記の導電性ゴム組成物を有利に製造することができる。

フロントページの続き

(51) Int. Cl.⁶

C 0 8 L 83/04

識別記号

F I

C 0 8 L 83/04